



REC'D 02 JUL 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 37 651.4

**Anmeldetag:** 13. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** SCHÜMANN SASOL GmbH, Hamburg/DE

**Bezeichnung:** Mikrokristallines Paraffin

**IPC:** C 07 C 5/22

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 5. Juni 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Weihmayr

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Patentanmeldung

Mikrokristallines Paraffin

SCHÜMANN SASOL GmbH  
Worthdamm 13-27  
D-20457 Hamburg

### Mikrokristallines Paraffin

Die Erfindung betrifft ein mikrokristallines Paraffin, seine Herstellung und seine Verwendung.

Herkömmliches, aus Erdöl gewonnenes mikrokristallines Paraffin (auch als Mikrowachse bekannt) besteht aus einem Gemisch gesättigter, bei Raumtemperatur fester Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlängenverteilung von  $C_{25}$  bis  $C_{80}$ . Die mikrokristallinen Paraffine enthalten neben n-Alkanen vielfach verzweigte iso-Alkane und alkylsubstituierte Zykloalkane (Naphthene) sowie - wenn auch in der Regel geringe - Anteile an Aromaten. Der Gehalt an iso-Alkanen und an Naphthenen bewegt sich zwischen 40 und 70 % bestimmt nach EWF-Standard Test Method for Analysis of Hydrocarbonwax by Gaschromatography. Die mengenmäßige Dominanz der iso-Alkane (und der Naphthene) bedingt ihre mikrokristalline Struktur.

Der Erstarrungsbereich liegt zwischen 50 und 100 ° C nach DIN ISO 2207. Die Nadelpenetration weist Werte zwischen  $2 \times 10^{-1}$  und  $160 \times 10^{-1}$  mm nach DIN 51579 auf. Der Erstarrungspunkt und die Nadelpenetration werden verwendet um unter den mikrokristallinen Paraffinen zu unterscheiden zwischen plastischen und harten mikrokristallinen Paraffinen. Weichplastische mikrokristalline Paraffine (sogenannte Petrolate) sind zügig mit stark ausgeprägtem Klebevermögen, und sie weisen Erstarrungspunkte von 65 bis 70° C und Penetrationswerte von 45 bis  $160 \times 10^{-1}$  mm auf. Die Ölgehalte liegen zwischen 1 und 15 %. Plastische mikrokristalline Paraffine sind leicht formbar und knetbar und haben Erstarrungspunkte zwischen 65 und 80 ° C und Penetrationswerten von 10 bis  $30 \times 10^{-1}$  mm. Die Ölgehalte können bis zu 5 % betragen. Die harten mikrokristallinen Paraffinen sind zähhart und schwachklebend mit Erstarrungspunkten von 80 bis 95 ° C und Penetrationswerten 2 bis  $15 \times 10^{-1}$  mm. Die

Ölgehalte betragen maximal 2 % (siehe Ullmanns Enzyklopädie of Industrial Chemistry, VCH-Verlagsgesellschaft 1996).

Mikrokristalline Paraffine besitzen eine hohe Molmasse und damit hohe Siedepunkte. Sie werden bislang aus den Rückständen von Vakuum-Destillation von Erdöl, insbesondere bei der Schmierölgewinnung (Rückstands-wachse), sowie aus Ausscheidungen des Erdöls bei seiner Förderung, seinem Transport und seiner Lagerung gewonnen, und zwar in technologisch sehr aufwendigen und kostenintensiven Verfahren mit mehreren Stufen, zum Beispiel Entasphaltierung, Lösungsmittlextraktion, Entparaffinierung, Entölung und Raffination. Die entölten mikrokristallinen Paraffine enthalten als Verunreinigung Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen. Sie sind demzufolge nicht ganz geruchlos und weisen eine dunkelgelbe bis dunkelbraune Farbe auf. Die deshalb erforderliche Raffination erfolgt in Abhängigkeit von der späteren Verwendung durch Bleichung (technische Anwendungen) oder durch Hydorraffination (Anwendungen in der Lebensmittel- sowie Pharma-Industrie).

Mikrokristalline Paraffine werden überwiegend als Mischungskomponente in Paraffin- bzw. Wachsmischungen eingesetzt. Der Einsatz erfolgt aber meist in Bereichen bis 5 %. Dabei sollen vor allem Härte und Schmelzpunkt dieser Mischungen erhöht sowie Flexibilität und Ölbindigkeit verbessert werden. Typische Anwendungen sind zum Beispiel die Herstellung von Wachsen zum Imprägnieren, Beschichten und Kaschieren für die Verpackungs- und Textilindustrie, von Heißsiegel- und Schmelzklebstoffen sowie von pharmazeutischen und kosmetischen Produkten, einschließlich Kaugummi. Weiterhin werden sie bei Verguss- und Kabel-Massen sowie allgemein bei Kunststoffen verwendet aber auch in der Kerzen-, Gummi- und Reifenindustrie sowie in Pflege-, Gleitschutz- und Korrosionsschutz-Mitteln.

Aus der DE 69 418 388 T2 ist eine Hydroisomerisierung von bei Raumtemperatur festen n-Paraffinen mit mehr als 15 C-Atomen unter Verwendung eines Katalysators auf der Basis eines Metalls der Gruppe VIII, insbesondere Platin, und einem Bor-Silikat mit einer Struktur von  $\beta$ -Zeolithen zu Produkten beschrieben, die zur Herstellung von Schmierölen geeignet sind. (Seite 1)

In der DE 695 15 959 T2 wird die Hydroisomerisierung von wachshaltigen Einsatzmaterialien zu Produkten beschrieben, die sich zur Herstellung von Schmierölen eignen. Dabei wird eine Temperatur von 270° bis 360°C und ein Druck von 500 bis 1.500 psi bzw. von 3,44 MPa bis 10,36 MPa angewendet. Der Katalysator basiert auf einer katalysierenden Metall-Komponente auf porösem, hitzebeständigem Metalloxyd-Träger (siehe Seite 2, Absatz 1), insbesondere auf 0,1 bis 5 Gew.-% an Platin auf Aluminiumoxid oder Zeolithen, wie z.B. Offretit, Zeolith X, Zeolith Y, ZSM -5, ZSM-2 usw. (siehe Seite 3, Mitte). Das zu isomerisierende Einsatzmaterial kann jedes Wachs oder wachshaltige Material sein, insbesondere auch ein Fischer-Tropsch-Wachs (siehe Seite 5, Mitte). Der Wasserstoff wird dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 1.000 bis 10.000 SCF/bbl zugeführt und das Wachs mit 0,1 bis 10 LHSV (siehe Seite 6, Mitte). Das Isomerisierungsprodukt ist flüssig (siehe Seite 7, Zeile 7). Es kann durch Destillation fraktioniert werden oder durch Behandlung mit Lösungsmitteln, z.B. mit einem MEK/Toluol-Gemisch (siehe Seite 7, letzter Absatz).

Das gesamte flüssige Produkt aus der Isomersierungsanlage wird vorteilhafter in einer zweiten Stufe bei milden Bedingungen unter Verwendung des Isomerisierungskatalysators auf der Basis eines Edelmetalls der Gruppe VIII sowie einem hitzebeständigen Metalloxyd behandelt, um PNA und andere Verunreinigungen in dem Isomerisat zu reduzieren und somit ein Öl mit verbesserter Tageslichtbeständigkeit zu ergeben (siehe Seite 8, Absatz 2). Unter milden Bedingungen sind zu verstehen: Eine Temperatur im Bereich von etwa 170°

bis 270°C, ein Druck von etwa 300 bis 1.500 psi, eine Wasser-stoffgasrate von etwa 500 bis 1000 SCF/bbl und eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,25 bis 10 vol./vol./Std.

Die Produktionsdaten des Reaktors betragen 0,2 bis 2 v/vh. Der Wasserstoff wird dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,089 bis 2,67 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> pro 1l Wachs zugeführt. Der Katalysator hat auf die Umwandlung einen entscheidenden Einfluss. Basiert er auf Platin und einem  $\beta$ -Zeolithen mit einem Porendurchmesser von etwa 0,7nm, so wird nicht die erwünschte Umwandlung zu einem Mitteldestillatprodukt beobachtet, insbesondere bei abnehmender Temperatur auf 293,9°C. (siehe Beispiel 3).

Demgegenüber beschäftigt sich die Erfindung mit der Aufgabe ein neuartiges mikrokristallines Paraffin, ein Verfahren zu seiner Herstellung und eine Verwendung dieses mikrokristallinen Paraffins anzugeben.

Diese Aufgabe ist zunächst und im Wesentlichen beim Gegenstand des Anspruches 1 (Produkt) bzw. des Anspruches 5 (Verfahren) bzw. des Anspruches 10 (Verwendung) gelöst. Hierbei ist darauf abgestellt, dass das mikrokristalline Paraffin, herstellbar durch katalytische Hydroisomerisierung bei Temperaturen oberhalb von 200 ° C, aus Fischer-Tropsch-Synthese enthaltenen Paraffinen (FT-Paraffinen) mit einer C-Kettenlängenverteilung im Bereich von C<sub>20</sub> bis C<sub>105</sub> gegeben ist. Überraschend hat sich herausgestellt, dass ein solches mikrokristallines Paraffin frei von Naphthenen und Aromaten ist. Weiter ist überraschend, dass trotz Isomerisierung eine Kristallinität erhalten geblieben ist. Eine kontinuierliche Herstellung mit definierten Eigenschaften ist ermöglicht. Die Herstellung ist sogar in einem Verfahrensschritt möglich. Es ist ein als Mikrowachs zu bezeichnendes Produkt im niedrigen und hohen Erstarrungsbereich bereitgestellt. Eine kontinuierliche oder diskontinuierliche katalytische Hydroisomerisierung von Fischer-Tropsch-Paraffinen (FT-Paraffinen) kann

durchgeführt werden. Hinsichtlich FT-Paraffinen als solchen ist insbesondere auf die Ausführungen von A. Kühnle in Fette. Seifen. Anstrichmittel, 84. Jahrgang, Seiten 156 ff. "Fischer-Tropsch-Wachse Synthese, Struktur, Eigenschaften und Anwendungen" zu verweisen. Kurzgefasst handelt es sich bei den FT-Paraffinen um Paraffine, die nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren auf bekanntem Wege aus Synthesegas ( $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ) in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden. Sie stellen die am höchsten siedende Fraktion des Kohlenwasserstoff-Gemisches dar. Es entstehen dabei im Wesentlichen langkettige, wenig verzweigte Alkane, die frei von Naphthenen und Aromaten sowie von Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen sind.

Solche FT-Paraffine mit einem hohen Anteil an n-Paraffinen und einer C-Kettenlänge im Bereich von  $\text{C}_{20}$  bis  $\text{C}_{105}$  werden nach dem hier beschriebenen Verfahren zu hochschmelzenden, mikrokristallinen Paraffinen mit einem hohen Anteil an iso-Paraffinen umgewandelt.

Das mikrokristalline Paraffin ist gemäß dem Verfahrens-Aspekts der Erfindung durch katalytische Isomerisierung wie folgt herstellbar:

- A. Einsatz von FT-Paraffin als Ausgangsmaterial
  - a) mit einer C-Kettenlänge im Bereich von  $\text{C}_{20}$  bis  $\text{C}_{105}$ ,
  - b) vorzugsweise mit einem Erstarrungspunkt im Bereich von 70 bis 105°C, insbesondere ca. 70, 80, 95 oder 105 ° C nach DIN ISO 2207,
  - c) einer Penetration bei 25° C von 1 bis 15;
  - d) einem Verhältnis von iso- zu n-Alkanen von 1 : 5 bis 1 : 11
- B. Verwendung eines Katalysators, vorzugsweise in Form von Extrudaten, Kugeln, Tabletten, Granulaten oder Pulvern, zweckmäßigerweise auf der Basis von

- a) 0,1 bis 2,0, insbesondere 0,4 bis 1,0 MA.-%, bezogen auf den bei 800°C geglühten Katalysator, an hydrierendem Metall der achten Nebengruppe, insbesondere Platin, sowie
  - b) eines Trägermaterials aus einem Zeolithen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 0,5 bis 0,8 nm (5,0 bis 8,0 Å),
- C. Anwendung einer Prozess-Temperatur von mehr als 200, insbesondere von 230 bis 270°C,
- D. Anwendung eines Drucks von 2,0 bis 20,0 insbesondere von ca. 3 bis 8 MPa in Gegenwart von Wasserstoff und einem Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 100 : 1 bis 1000 : 1, insbesondere etwa 250 : 1 bis 600 : 1 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

Zweckmäßigerweise ist der Belastung des Reaktors mit dem FT-Paraffin im Bereich von 0,1 bis 2,0, insbesondere mit 0,2 bis 0,8 v/v · h (Volumen FT-Paraffin pro Volumen des Reaktors innerhalb einer Stunde).

Die Ausbeute an Hydroisomerisaten liegt zwischen 90 und 96 MA.-%, bezogen auf das jeweils eingesetzte FT-Paraffin. Die erhaltenen Hydroisomerisate enthalten in Bezug auf niedrig schmelzende Alkane noch Alkane in C-Kettenlängenbereich  $\leq C_{20}$  bis zu 5 % (in der Regel bis zu 3 %). Diese Alkane konnten problemlos durch Vakuum-Destillation mit Wasserdampf abgetrennt werden.

Der eingesetzte Katalysator ist bevorzugt auf Basis eines  $\beta$ -Zeoliths gebildet. Der Katalysator kann auf Basis von Pulver oder von Kleinteilen eingeformt sein. Edelmetall kann zum Beispiel in Form einer kationischen Bindung nach bekannten Methoden in den  $\beta$ -Zeolith eingetauscht sein. Der bzw. die Zeolithe



haben eine BEA-Struktur. Der  $\beta$ -Zeolith hat ein  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{AlO}_3$  Mol-Verhältnis von 20 : 1 bis 100 : 1 (bspw. 25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75,80,85,90,95 :1) und enthält weniger als 0,02 % Alkali-Oxid bezogen auf die Trockensubstanz.

Vorzugsweise wird die katalytische Hydroisomerisierung der FT-Paraffine kontinuierlich in einem Durchflussreaktor mit einem fest angeordneten Katalysator, insbesondere in Form von Extrudaten, Kugeln oder Tabletten durchgeführt, wobei der Reaktor, wenn er, wie bevozugt, senkrecht ausgerichtet ist sowohl von oben nach unten als auch von unten nach oben durchströmt werden kann. Das Verfahren kann aber auch diskontinuierlich in z.B. einem Rührautoklaven in einem Batch-Verfahren durchgeführt werden, wobei der Katalysator in einem durchlässigen Netz enthalten ist oder fein verteilt als Granulat oder Pulver im FT-Paraffin eingesetzt ist. Die Prozess-Parameter des kontinuierlich sowie des diskontinuierlichen Verfahrens sind gleich.

Die erfindungsgemäß erhaltenen mikrokristallinen Paraffine haben folgende Eigenschaften:

Verglichen mit den eingesetzten FT-Paraffinen haben sie niedrigere Erstarungspunkte und enthalten neben n-Alkanen einen hohen, insbesondere höheren Gewichtsanteil an iso- als an n-Alkanen. Der Anteil an n- bzw. iso-Alkanen wird durch die Gaschromatografie bestimmt. Der durch die Hydroisomerisierung erreichte erhöhte Isomerisierungsgrad findet seinen Ausdruck in erhöhten Penetrationswerten, einem verringerten Kristallisationsgrad und einer abgesenkten Schmelzenthalpie. Außerdem weisen diese Produkte eine pastöse bis zähklebrige Konsistenz auf bei etwas krümeliger Erscheinungsform.

Der Kristallisationsgrad wird durch eine Röntgenbeugungsanalyse festgestellt. Er bezeichnet den kristallinen Anteil im erhaltenen Produkt im Verhältnis zu

dem amorphen Anteil. Die amorphen Anteile führen zu einer anderen Beugung der Röntgenstrahlen als die kristallinen Anteile. Die Nadelpenetration bei 25 ° C bei den erfindungsgemäßen Produkten ist im Bereich von 20 bis 160, gemessen nach DIN 51579. Die erhaltenen Produkte sind bei 20 ° C fest, in dem Sinne, dass sie nicht verlaufen.

Der kristalline Anteil ist insbesondere wie folgt verringert: Während beim Einsatzgut ein kristalliner Anteil in einer Bandbreite von 60 bis 75 % auftritt, ist beim Hydroisomerisat ein solcher von 30 bis 45 % zu beobachten. Insbesondere im Bereich von 35 bis 40 (36, 37, 38, 39)%.

Die kristallinen Anteile und die amorphen Anteile werden durch die genannten Röntgenbeugungsanalyse jeweils in MA.-% angegeben.

Die erfindungsgemäß aus FT-Paraffinen hergestellten mikrokristallinen Paraffine haben physikalische und stoffliche Eigenschaften, die denen von mikrokristallinen Paraffinen auf Erdölbasis (Mikrowachse) ähnlich bzw. vergleichbar sind.

Die durch katalytische Hydroisomerisierung hergestellten mikrokristallinen Paraffine können auch mit einem Lösungsmittel entölt werden. Hiermit ist jedoch nicht ausgesagt, dass die beschriebenen Hydroisomerisierungsprodukte einen Gehalt an herkömmlichem Öl aufweisen. Es werden jedenfalls aber sehr kurzkettige n- bzw. iso-Alkane entfernt. Bei Verwendung eines Lösungsmittelgemischs von Dichloräthan: Toluol von 95 : 5 Volumenteilen und einem Produkt-Lösemittelverhältnis von 1 : 3,6 Teilen bei 22 ° C wird ein entöltes mikrokristallines Paraffin in einer Ausbeute von 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Hydroisomerisat, erhalten. Es hat folgende Eigenschaften:

- Nadelpenetration: von  $1 \times 10^{-1}$  bis  $7 \times 10^{-1}$ , insbesondere  $3 \times 10^{-1}$  bis  $6 \times 10^{-1}$  mm, bestimmt nach DIN 51579,

- Ölgehalt: 1,0 bis 2 Gew.-% insbesondere 1,2 bis 1,6 Gew.-%, bestimmt durch MIBK nach modifizierter ASTM D 721/87
- Erstarrungspunkt: ca. 60 bis ca. 95°C, insbesondere 70 bis 85 °C ,bestimmt nach DIN ISO 2207.

Durch die Entfernung des Öls wurde also aus dem mittelharten Produkt ein hartes Produkt, wenn man es mit den Typen auf Erdölbasis vergleicht. Dann ist das entölte Hydroisomerisat mit den härtesten Typen auf Erdölbasis vergleichbar.

Aufgrund seiner Eigenschaften kann das erfindungsgemäß hergestellte mikrokristalline Hydroisomerisat sowie das entsprechende entölte mikrokristalline Hydroisomerisat wie ein Mikrowachs verwendet werden (siehe Einleitung). Insbesondere kann das erhaltene Hydroisomerisat auch oxidiert werden. Es werden oxidierte Produkte erhalten, die nach Schmelzbereich und Oxidationsgrad unterschieden und vor allem als Korrosionsschutzmittel und als Hohlraum- und Unterbodenschutzmittel für Kraftfahrzeuge eingesetzt werden. Sie werden darüber hinaus in Emulsionen als Pflege- und Trennmittel und als Additiv für Druck- und Kohlepapierfarbmassen verwendet.

Die Säure- und Estergruppen, die statistisch über Kohlenwasserstoffketten verteilt sind, können mit anorganischen oder organischen Basen zu in Wasser dispergierfähigen Formulierungen umgesetzt werden (Emulgierwachse) und führen zu Produkten mit sehr guter Metallhaftung.

Weitere Anwendungsgebiete sind die Herstellung von Imprägnierungs-, Beschichtungs- und Kaschierwachsen für die Verpackungs- und Textilindustrie Heißsiegel- und Schmelzklebstoffen als Blendkomponente in Kerzen und anderen Wachswaren in Wachsmischungen für Malkreiden, Fußboden- und Auto Pflegemitteln sowie für die Dentaltechnik und die Pyrochemie.

Sie sind ferner Bestandteil von Lichtschutzwachsen für die Reifenindustrie elektrischen Isoliermaterialien Gerüst- und Modellwachsen für die Feingussindustrie sowie Wachsformulierung für die Sprengstoff-, Munition- und Treibstatztechnik.

Weiterhin eignen sich derartige Produkte als Trennmittel bei der Verpressung von Holz-, Span- und Faserplatten bei der Herstellung von Keramikteilen und aufgrund ihres Retentionsvermögens zur Herstellung lösemittelhaltiger Pflegemittel, Schleif- und Polierpasten sowie als Mattierungsmittel für Lacke.

Weiterhin können diese Produkte zur Rezeptierung von Klebwachsen, Käsewachsen, kosmetischen Präparaten, Kaugummigrundlagen, Guss- und Kabelmassen, sprühfähigen Schädlingsbekämpfungsmitteln, Vaseline, künstlichen Kaminscheiten, Gleitmitteln und Schmelzklebstoffen eingesetzt werden.

Eine Prüfung auf Lebensmittelechtheit wird beispielsweise nach FDA, § 175.250 vorgenommen.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im Einzelnen erläutert.

Beispiel 1:

Ein FT-Paraffin mit einem Erstarrungspunkt bei 97 ° C wurde mit Wasserstoff bei einem Druck von 5 MPa (50 bar), einer Temperatur von 270 ° C und einem v/vh-Verhältnis von 0,3 katalytisch isomerisiert. Die eingetretene Hydroisomerisierung wurde durch Kennzahlen in Tabelle 1 belegt.

Der Katalysator hat enthalten, vor eingetretener Hydroisomerisierung, 0,8 MA-% Platin auf  $\beta$ -Zeolith und ein  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mol-Verhältnis von 23 : 1. Der Katalysator lag in Wasserstoffform vor. Er enthielt weniger als 0,02 % Alkali-Oxid bezogen auf die Trockensubstanz.

Das Hydroisomerisat ist weiß, geruchlos, leicht klebrig und unterscheidet sich damit deutlich von dem spröde-harten Einsatzprodukt. Der Iso-Alkan-Anteil ist um ca. das 6-fache erhöht, was durch den erhöhten Penetrationswert, den verringerten kristallinen Anteil und die abgesenkte Schmelzenthalpie belegt wird. Das so hergestellte synthetische, mikrokristalline Paraffin ist entsprechend seinen Kennwerten zwischen einem plastischen und einem hartem Mikrowachs auf Erdölbasis einzuordnen. Mit dem Hydroisomerisat wurde somit ein Paraffin mit ausgeprägter mikrokristalliner Struktur erhalten, dessen C-Kettenlängenverteilung anhand der Kohlenstoffatome mit 23 bis 91 in etwa der des Einsatzproduktes mit 27 bis 95, jedoch eben verschoben zu kleineren Kettenlängen hin, entspricht. Die Kettenlänge wurde durch Gaschromatografie bestimmt.

#### Beispiel 2:

Ein FT-Paraffin mit einem Erstarrungspunkt bei 70 ° C wurde mit Wasserstoff bei einem Druck von 5 MPa (50 bar) einer Temperatur von 250 ° C und einem v/vh-Verhältnis von 0,3 katalytisch isomerisiert. Die eingetretene strukturelle Umwandlung wurde durch die Kennzahlen in der Tabelle belegt.

Es wurde der gleiche Katalysator wie in Beispiel 1 eingesetzt.

Das Hydroisomerisat ist weiß und geruchlos sowie pastös und leicht klebrig. Der iso-Alkan-Anteil ist um das ca. 5-fache erhöht. Der hohe Isomerisierungsgrad findet seinen Ausdruck in dem deutlich erhöhten Penetrationswert, dem verringertem kristallinen Anteil und der abgesenkten Schmelzenthalpie. Das so

erhaltene mikrokristalline Paraffin hat eine ähnliche allerdings etwas verkleinerte C-Kettenlänge wie das FT-Paraffin, was anhand der Kohlenstoffatome deutlich wird: 23 bis 42 beim Hydroisomerisat und 25 bis 48 beim FT-Paraffin. Das so hergestellte synthetische mikrokristalline Paraffin ist entsprechend seinen Kennwerten einem auf Erdölbasis gewonnenen weichplastischen mikrokristallinen Paraffin vergleichbar.

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die FT-Paraffine, die überwiegend aus n-Alkane bestehen und eine feinkristalline Struktur sowie eine spröde-harte Konsistenz aufweisen, in nicht fließende, pastöse oder feste Paraffine umgewandelt wurden, die niedrigere Schmelztemperaturen als die Einsatzprodukte aufweisen. Diese Paraffine zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an verzweigten Alkanen aus und weisen infolgedessen eine mikrokristalline Struktur mit deutlich verringertem Kristallisationsgrad sowie eine plastische bis leicht klebrige Konsistenz auf. Bei den verzweigten Alkanen handelt es sich überwiegend um Methyl-Alkane, wobei die Methyl-Gruppen vorzugsweise in der 2-, 3-, 4- oder 5-Position auftritt. Im geringen Maße wurden auch mehrfach Methyl-verzweigte Alkane gebildet.

Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2, verglichen auch mit dem Einsatzprodukt sind in der beigefügten Tabelle 1 zusammengestellt.

#### Beispiel 3:

Es wurde ein Katalysator (zylinderförmiges Extrudat, Durchmesser 1,5 mm, Länge ca. 5 mm) unzerkleinert eingesetzt. In das Reaktorrohr (Gesamtvolumen 172 ml, Innendurchmesser 22 mm) wurden 92 ml Katalysator unverdünnt eingefüllt. Die Katalysatorzone wurde auch mit dem Erdmaterial überschichtet. Ein Thermoelement wurde so im Reaktor positioniert, dass die Temperatur in einer Tiefe von 2 cm und 17 cm der Katalysatorschüttung gemessen wurde. Die

Katalysatoren waren getrocknet und aktiviert (durch hohe Temperatur wird Wasser ausgetrieben und Platin reduziert).

Als Paraffin-Einsatzprodukt wurde ein FT-Paraffin C80 (Erstarrungspunkt 81 ° C, Masse-Verhältnis n-/iso-Paraffine: 93,9/6,1) verwendet. Der Ölgehalt des Ausgangsproduktes betrug 0,5 %. Der Nadelpenetrationswert 6,0.

Die Versuche wurden bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar durchgeführt.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt: Bei 260 ° C und 0,96 v/vh erhöhte sich der iso-Anteil (MA.-%) von 6,1 (FT-Paraffin) auf 42 (Hydroisomerisat). Der Erstarrungspunkt war 77 ° C, der Ölgehalt 18,8 %. Der Nadelpenetrationswert 32.

Der Katalysator war ein Platinkatalysator auf  $\beta$  - Zeolith. Hinsichtlich  $\beta$  - Zeolithen wird auf die Literaturstelle "Atlas of Zeolithe Structure-Typs", Elsevier Fourth Revised Edition, 1996, hingewiesen.

Zu diesem Beispiel erhaltene Gaschromatogramme sind als Anlage beigelegt.

Im Unterschied zu den aus der Erdöl gewonnenen mikrokristallinen Paraffinen enthalten die durch die erfindungsgemäße Hydroisomerisierung hergestellten vollsynthetischen mikrokristallinen Paraffine keine stark verzweigten iso-Alkane, keine zyklischen Kohlenwasserstoffen (Naphthene) und insbesondere keine Aromaten sowie Schwefel-Verbindungen. Sie entsprechen damit höchsten Reinheitsanforderungen für mikrokristalline Paraffine und sind damit hervorragend prädestiniert für den Einsatz in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie sowie zur Verpackung und Konservierung in der Lebensmittelindustrie.

Tabelle: Kennwerte von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten

Kennwerte	Einheit	Meßmethode	Beispiel 1		Beispiel 2	
			FT-Paraffin	Hydroisomerisat	FT-Paraffin	Hydroisomerisat
Erstarrungspunkt	° C	DIN ISO 2207	97,0	86,5	71,5	61,5
Penetration N bei 25 ° C	0,1 mm	DIN 51579	2	42	13	98
Schmelzenthalpie	J/g	ASTM D4419	221	127	195	120
kristalline Anteile	MA.-%	Röntgenbeugungsanalyse	70,7	43,5	62,4	38,8
Gewichtsverhältnis n/iso-Alkane	%	Gaschromatografie	88/12	37/63	91/9	43/57
Ölgehalt (MIBK)	MA.-%	ASTM D721-87 (modifiziert)	0,66	14,6	0,4	23,1



## ANSPRÜCHE

1. Mikrokristallines Paraffin, herstellbar durch katalytische Hydroisomerisierung bei Temperaturen oberhalb von 200 ° C aus FT-Paraffinen mit C-Kettenlängenverteilung im Bereich von 20 bis 105.
2. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass es bei 25 ° C nicht flüssig ist, sondern zumindest pastös mit einer Nadelpenetration von weniger als  $100 \times 10^{-1}$  mm, gemessen nach DIN 51579.
3. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass es frei von aromatischen heterozyklischen Verbindungen ist.
4. Mikrokristallines Paraffin nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der iso-Alkane größer als der der n-Alkane ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines mikrokristallinen Paraffins insbesondere eines mikrokristallinen Paraffins nach einem der Ansprüche 1 bis 4, durch katalytische Hydroisomerisierung durch
  - A. Einsatz von FT-Paraffinen als Ausgangsmaterial mit Kohlenstoff-Atomen im Bereich von 20 bis 105 und
  - B. Verwendung eines Katalysators
  - C. Anwendung einer Prozess-Temperatur von mehr als 200 ° C und

## D. Einwirkung von Druck in Gegenwart von Wasserstoff.

6. Verfahren nach Anspruch 5 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Katalysators auf der Basis eines Zeolithen vorzugsweise  $\beta$ -Zeolithen mit einer Porengröße zwischen 0,50 und 0,80 nm als Trägermaterial und eines Metalls der 8. Nebengruppe als aktive Komponente.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur gearbeitet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 7 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch eine Prozess-Temperatur von 200 bis 300 ° C.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 2 bis 20 MPa beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 3 bis 8 MPa beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch eine Prozesstemperatur von 230 bis 270 ° C.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch ein Feed-Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 100 : 1 bis 1.000 : 1 Nm<sup>3</sup> pro m<sup>3</sup>.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch ein Feed-Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 250 : 1 bis 600 : 1 Nm<sup>3</sup> pro m<sup>3</sup>.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass die mit einer Belastung von 0,1 bis 2,0 v/vh, bevorzugt 0,2 bis 0,8 v/vh gearbeitet wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 14, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Porengröße zwischen 0,55 bis 0,76 nm aufweist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 15, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Hydriermetallkomponente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 16, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Hydriermetall Platin aufweist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 17, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Platinanteil des Katalysators 0,1 bis 2,0 MA.-% bevorzugt 0,4 bis 1,0 MA.-% beträgt, bezogen auf den bei 800 ° C geglühten Katalysator.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 18, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass das FT-Paraffin in einem Er-  
VGN 265 098 24581DE mue/rz/har 13. August 2002

starrungspunkt-Bereich von 70 bis 105 ° C, bevorzugt mit Erstarungspunkten von 70, 80, 95 oder 105 ° C eingesetzt wird.

20. Verwendung der mikrokristallinen Paraffine nach den Ansprüchen 1 bis 4 sowie die nach den Verfahrensansprüchen 5 bis 9 hergestellten mikrokristallinen Paraffine im pharmazeutischen oder kosmetischen Bereich oder in der Lebensmittel-Industrie.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Mikrokristallines Paraffin

Es wird ein neues, vollsynthetisches, mikrokristallines Paraffin beschrieben, das durch katalytische Hydroisomerisierung von FT-Paraffinen mit 20 bis 105 Kohlenstoffatomen auf einfache Weise und mit hohen Ausbeuten erhalten werden kann. Sie sind bei Raumtemperatur pastös bis fest und haben einen höheren Anteil an iso-Paraffinen als an n-Paraffinen. Sie enthalten keine Aromaten. Daher eignen sie sich insbesondere für pharmazeutische und kosmetische Anwendungen sowie in der Lebensmittelindustrie.

1/1

# Gaschromatogramme Beispiel 3

